

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003153

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-051542
Filing date: 26 February 2004 (26.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

02.3.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 6 日
Date of Application:

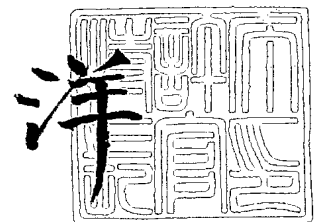
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 5 1 5 4 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 5 1 5 4 2]

出 願 人 日 本 電 気 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 8 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 34601885
【提出日】 平成16年 2月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/00
G03F 7/039

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
【氏名】 前田 勝美

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
【氏名】 中野 嘉一郎

【特許出願人】
【識別番号】 000004237
【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】
【識別番号】 100117226
【弁理士】
【氏名又は名称】 吉村 俊一
【電話番号】 03-3947-4103

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 176752
【納付金額】 21,000円

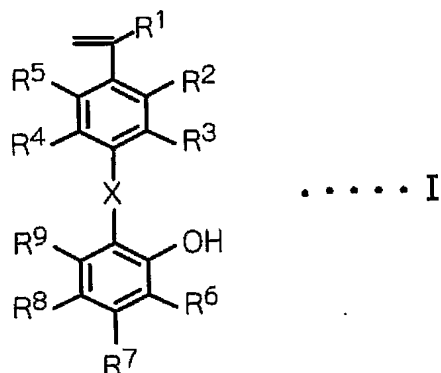
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0211103

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式Iで表されることを特徴とするスチレン系誘導体。

【化 1】

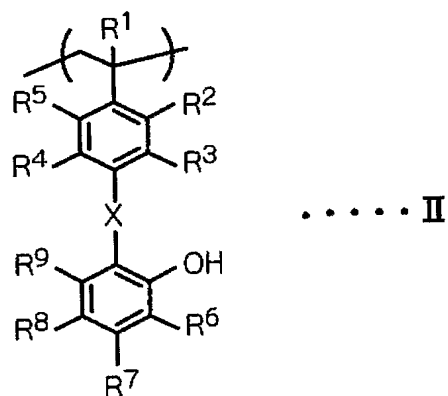


(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^9$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1～4 のアルキル基を表し、 X は $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{N}-$ 、又は $-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}-$ であり、 n は 1～3 の整数を表す。)

【請求項 2】

下記一般式IIで表される繰り返し構造単位を 1 種以上含むことを特徴とするスチレン系重合体。

【化 2】



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^9$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1～4 のアルキル基を表し、 X は $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{N}-$ 、又は $-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}-$ であり、 n は 1～3 の整数を表す。)

【請求項 3】

請求項 1 に記載のスチレン系誘導体と、当該スチレン系誘導体と共重合可能なビニル単量体とを重合して得られることを特徴とする請求項 2 に記載のスチレン系重合体。

【請求項 4】

重量平均分子量が 2,000～200,000 であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載のスチレン系重合体。

【請求項 5】

請求項 2 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のスチレン系重合体を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 2 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のスチレン系重合体と、ジアゾナフトキノ

ンスルホン酸エステル誘導体とを少なくとも含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 5 又は請求項 6 に記載のポジ型感光性樹脂組成物を被加工基板上に塗布する塗布工程と、該ポジ型感光性樹脂組成物を被加工基板上に定着させるプリベーク工程と、該ポジ型感光性樹脂組成物を選択的に露光する露光工程と、該ポジ型感光性樹脂組成物の露光部を溶解除去してパターンを形成する現像工程と、パターンが形成された該ポジ型感光性樹脂組成物を硬化させるポストベーク工程と、を少なくとも含むことを特徴とするパターン形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】スチレン系誘導体、スチレン系重合体、ポジ型感光性樹脂組成物及びパターン形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なスチレン系誘導体、スチレン系重合体、ポジ型感光性樹脂組成物及びパターン形成方法に関し、詳しくは、半導体デバイスの層間絶縁膜や表面保護膜等に適用可能なスチレン系誘導体、スチレン系重合体、ポジ型感光性樹脂組成物及びパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、半導体デバイスの層間絶縁膜や表面保護膜には、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性に優れたポリイミド樹脂が用いられてきた。しかし、非感光性ポリイミド樹脂を層間絶縁膜等として用いる際には、パターン形成プロセスでポジ型レジストを用い、エッチング、レジスト除去工程等が必要となり、製造工程が複雑となるため、優れた感光性を有する感光性ポリイミド樹脂の検討がなされてきた。このような感光性ポリイミド樹脂組成物としては、特許文献1に記載されているポリアミド酸と芳香族ビスアジド系化合物及びアミン化合物からなるポジ型感光性樹脂組成物が挙げられる。しかし、感光性ポリイミド樹脂のパターン形成プロセスにおける現像工程では、N-メチル-2-ピロリドンやエタノールといった有機溶媒が必要となるため、安全性や環境への影響の点で問題となっていた。

【0003】

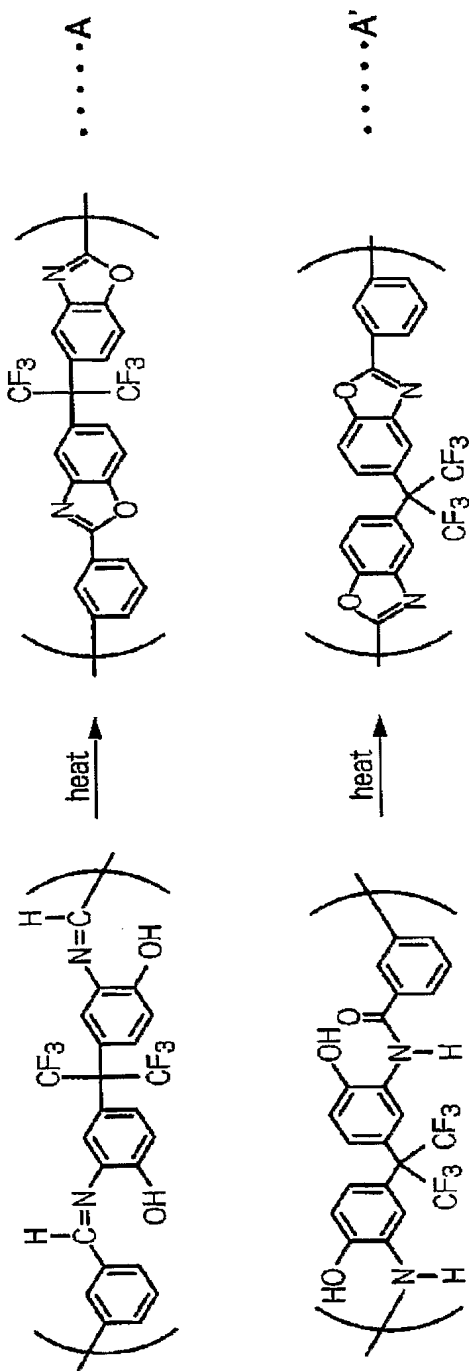
そこで、近年では、半導体の微細なパターン形成プロセスに使用されているテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液といったアルカリ水溶液で現像可能なパターン形成材料として、ポジ型感光性樹脂組成物が開発されている。例えば、特許文献2では、ポリベンゾオキサゾール前駆体と感光剤であるジアゾキノン化合物とからなるポジ型感光性樹脂組成物が報告されている。非特許文献1では、ポリベンゾオキサゾール前駆体と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルとからなるポジ型感光性樹脂組成物が報告されている。非特許文献2では、酸分解性基で保護したポリベンゾオキサゾール前駆体と光酸発生剤とからなる化学増幅型のポジ型感光性樹脂組成物が報告されている。

【0004】

このようなポジ型感光性樹脂組成物は、加熱処理によって構造が変化し、ベンゾオキサゾール環が形成されるため、耐熱性や電気特性に優れたものとなる。例えば、非特許文献1に記載されているポリベンゾオキサゾール前駆体は、下記反応式A及びA'に示すように、アルカリ現像後の加熱処理によりベンゾオキサゾール環が形成される。ベンゾオキサゾール環は安定な構造であるため、このポリベンゾオキサゾール前駆体からなるポジ型感光性組成物を用いた層間絶縁膜や表面保護膜は、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性に優れたものとなる。

【0005】

【化 3】



【特許文献 1】特公平 3-36861 号公報

【特許文献 2】特公平 1-46862 号公報

【非特許文献 1】M.Ueda ら、ジャーナル オブ フォトポリマー サイエンス アンド テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology)、第 16 巻、第 2 号、第 237~242 頁 (2003 年)

【非特許文献 2】K.Ebara ら、ジャーナル オブ フォトポリマー サイエンス アンド テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology)、第 16 巻、第 2 号、第 287~292 頁 (2003 年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年、半導体デバイスの製造分野では、デバイスのより一層の高密度化や高集積化、配線パターンの微細化が要求されている。これに伴い、特に層間絶縁膜や表面保護膜等に用いられる感光性樹脂組成物に対する要求は厳しくなっているが、上記の各文献に記載のポジ型感光性樹脂組成物は、解像度の点からは充分満足のいくものではなかった。

【0007】

このため、従来の膜特性を維持しつつ、アルカリ現像が可能で、高解像度が得られるポジ型感光性樹脂組成物の開発が待たれている。

【0008】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、その第1の目的は、ポジ型感光性樹脂組成物の原料として好ましく用いることができるスチレン系誘導体及びスチレン系重合体を提供することにある。第2の目的は、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性に優れ、アルカリ現像が可能で、高解像度が得られるポジ型感光性樹脂組成物を提供することにある。第3の目的は、ポジ型感光性樹脂組成物を用いたパターン形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

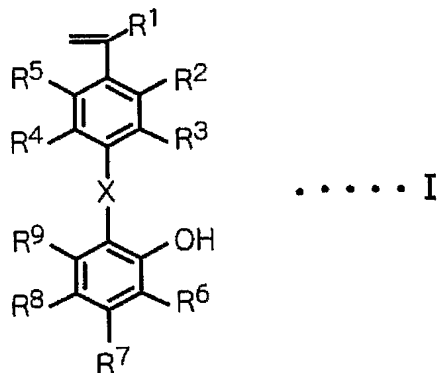
本発明者らは、上記目的を達成するために検討した結果、新規化合物である特定構造のスチレン系誘導体を重合して得られるスチレン系重合体が、ポジ型感光性樹脂組成物として優れており、アルカリ水溶液で現像可能で高解像度が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0010】

上記の第1の目的を達成するための本発明のスチレン系誘導体は、下記一般式Iで表されることを特徴とする。

【0011】

【化4】



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 $R^2 \sim R^9$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、Xは $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{N}-$ 、又は $-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}-$ であり、nは1～3の整数を表す。)

【0012】

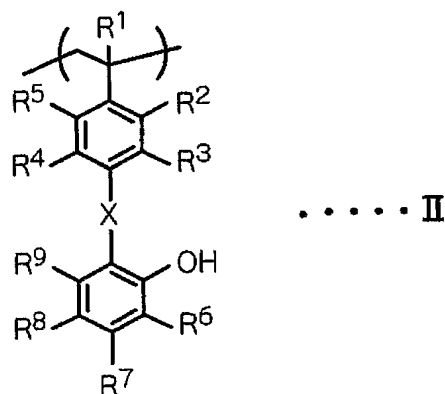
本発明のスチレン系誘導体は、一般式Iで表される構造を有するので、この構造を繰り返し単位として含むスチレン系重合体を重合するための原料として好ましく用いることができる。

【0013】

上記の第1の目的を達成するための本発明のスチレン系重合体は、下記一般式IIで表される繰り返し構造単位を1種以上含むことを特徴とする。

【0014】

【化5】



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 $R^2 \sim R^9$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、 X は $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{N}-$ 、又は $-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}-$ であり、 n は1～3の整数を表す。)

【0015】

本発明のスチレン系重合体は、上記一般式IIで表される繰り返し構造単位を有するので、加熱処理により安定な構造であるベンゾオキサゾール環が形成される。また、本発明のスチレン系重合体は、繰り返し単位にフェノール性水酸基が含まれるので、本発明のスチレン系重合体を用いたポジ型感光性樹脂組成物は、アルカリ現像液で現像処理が可能となる。

【0016】

本発明のスチレン系重合体は、上記本発明の一般式Iで表されるスチレン系誘導体と、当該スチレン系誘導体と共重合可能なビニル単量体とを重合して得られることを特徴とする。

【0017】

一般式IIで表されるスチレン系重合体は、上記のスチレン系誘導体を重合して得ることができるが、上記のスチレン系誘導体の単独重合ばかりではなく、上記のスチレン系誘導体とビニル単量体とを共重合して得ることができる。この発明によれば、上記のスチレン系誘導体と、このスチレン系誘導体と共重合可能なビニル単量体とを共重合するので、ビニル単量体の特性を付加することにより、本発明のスチレン系重合体を含むポジ型感光性樹脂組成物で形成される層間絶縁膜や表面保護膜に有用な特性（例えば、耐熱性、機械特性、電気特性等）を向上させることができる。

【0018】

本発明のスチレン系重合体は、上記本発明スチレン系重合体において、重量平均分子量が2,000～200,000であることが好ましい。

【0019】

上記の第2の目的を達成するための本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、上記一般式IIで表される本発明のスチレン系重合体を含むことを特徴とする。

【0020】

この発明によれば、上述したスチレン系重合体を含むので、アルカリ現像液で現像処理が可能であり、また、得られるパターンは解像度に優れたものとなる。このポジ型感光性樹脂組成物を用いた層間絶縁膜や表面保護膜は、加熱処理によりベンゾオキサゾール環が形成されるので、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性に優れたものとなる。

【0021】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、上記一般式IIで表される本発明のスチレン系重合体と、ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体とを少なくとも含むことを特徴とする。

【0022】

この発明によれば、ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体を含むので、露光部と未露光部のアルカリ現像液に対する溶解性の差（以下、溶解コントラストともいう。）が大きく、得られるパターンの解像度は優れたものとなる。

【0023】

上記の第3の目的を達成するための本発明のパターン形成方法は、上記本発明のポジ型感光性樹脂組成物を被加工基板上に塗布する塗布工程と、該ポジ型感光性樹脂組成物を被加工基板上に定着させるプリベーク工程と、該ポジ型感光性樹脂組成物を選択的に露光する露光工程と、該ポジ型感光性樹脂組成物の露光部を溶解除去してパターンを形成する現像工程と、パターンが形成された該ポジ型感光性樹脂組成物を硬化させるポストベーク工程と、を少なくとも含むことを特徴とする。

【0024】

本発明のパターン形成方法によれば、ポジ型感光性樹脂組成物を用いるので、上記の各工程を経てパターンを形成することにより、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性に優れたものとなる。また、本発明のパターン形成方法によれば、解像度の高いパターンを得ることができる。

【発明の効果】

【0025】

本発明のスチレン系誘導体及びスチレン系重合体によれば、ポジ型感光性樹脂組成物を重合するための原料として好ましく用いることができる。また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物及びパターン形成方法によれば、アルカリ現像液による現像が可能で、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性に優れ、高解像度のパターンを形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明のスチレン系誘導体、スチレン系重合体、ポジ型感光性樹脂組成物及びパターン形成方法について順に説明する。

【0027】

<スチレン系誘導体>

本発明のスチレン系誘導体は、上記の一般式Iで表される。式I中の R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 $R^2 \sim R^9$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、Xは、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{N}-$ 、又は $-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}-$ であり、nは1～3の正の整数を表す。

【0028】

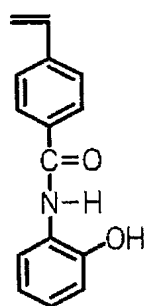
なお、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子等が挙げられる。また、炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

【0029】

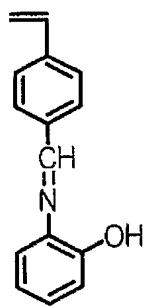
具体的には、一般式Iで表されるスチレン系誘導体としては、例えば以下のような化合物が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。Xが $-\text{CONH}-$ である化合物としては、A-1、A-3、A-5、A-7、A-9、A-11、A-17、A-18及びA-19が挙げられる。Xが $-\text{CH}=\text{N}-$ である化合物としては、A-2、A-4、A-6、A-8、A-10及びA-12が挙げられる。Xが $-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}-$ である化合物としては、A-13及びA-15が挙げられる。Xが $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{N}-$ である化合物としては、A-14及びA-16が挙げられる。

【0030】

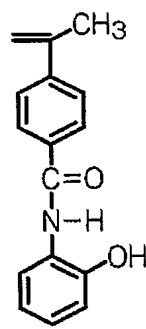
【化 6】



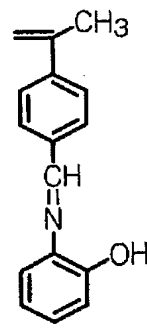
A-1



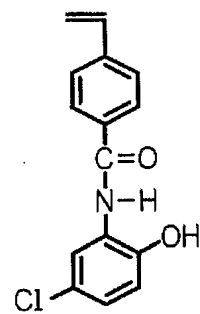
A-2



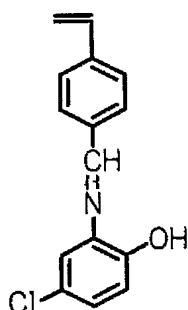
A-3



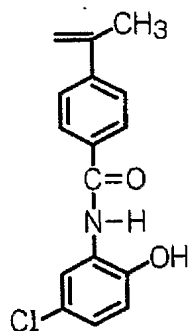
A-4



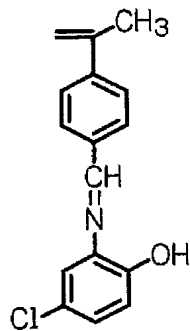
A-5



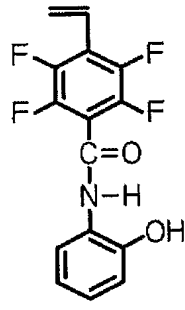
A-6



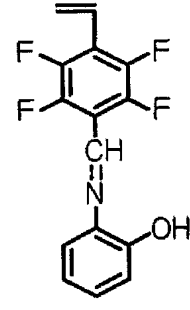
A-7



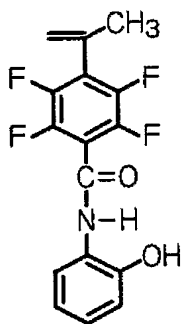
A-8



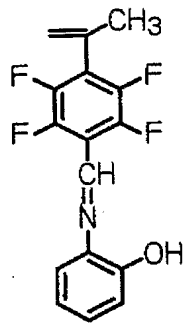
A-9



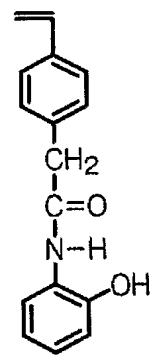
A-10



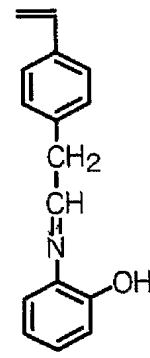
A-11



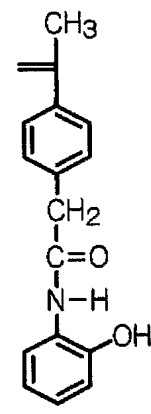
A-12



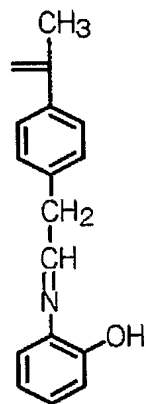
A-13



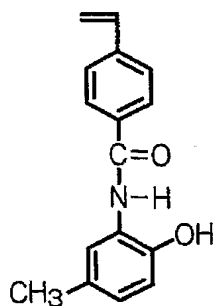
A-14



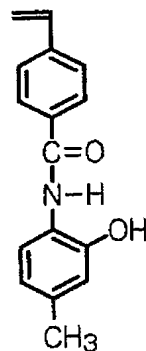
A-15



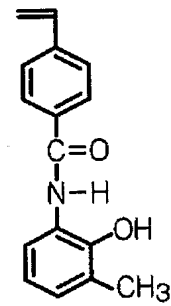
A-16



A-17



A-18



A-19

【0031】

上記化合物の具体的な名称は以下の通りである。

【0032】

- A-1 : N-(2-hydroxyphenyl)-4-vinylbenzamide
- A-2 : 2-hydroxy-N-(4-vinylbenzylidene)aniline
- A-3 : N-(2-hydroxyphenyl)-4-isopropenylbenzamide
- A-4 : 2-hydroxy-N-(4-isopropylbenzylidene)aniline
- A-5 : N-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)-4-vinylbenzamide
- A-6 : 5-chloro-2-hydroxy-N-(4-vinylbenzylidene)aniline
- A-7 : N-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)-4-isopropenylbenzamide
- A-8 : 5-chloro-2-hydroxy-N-(4-isopropylbenzylidene)aniline
- A-9 : N-(2-hydroxyphenyl)-1,2,5,6-tetrafluoro-4-vinylbenzamide
- A-10 : 2-hydroxy-N-(1,2,5,6-tetrafluoro-4-vinylbenzylidene)aniline
- A-11 : N-(2-hydroxyphenyl)-1,2,5,6-tetrafluoro-4-isopropenylbenzamide
- A-12 : 2-hydroxy-N-(1,2,5,6-tetrafluoro-4-isopropylbenzylidene)aniline
- A-13 : N-(2-hydroxyphenyl)-4-vinylbenzylamide
- A-14 : 2-hydroxy-N-(4-vinylphenethylidene)aniline
- A-15 : N-(2-hydroxyphenyl)-4-isopropenylbenzylamide
- A-16 : 2-hydroxy-N-(4-isopropylphenethylidene)aniline
- A-17 : N-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-4-vinylbenzamide
- A-18 : N-(2-hydroxy-4-methylphenyl)-4-vinylbenzamide
- A-19 : N-(2-hydroxy-3-methylphenyl)-4-vinylbenzamide

【0033】

これらのスチレン系誘導体を繰り返し単位として含むスチレン系重合体は、加熱処理により安定なベンゾオキサゾール環が形成されるので、耐熱性、機械特性及び電気特性等の優れた膜特性を持つ。

【0034】

一般式Iで表されるスチレン系誘導体のうち、 $R^1 \sim R^9$ が水素原子、Xが $-\text{CONH}-$ である化合物は、例えば以下のようにして合成される。

【0035】

まず、4-ビニル安息香酸と、ペンタフルオロフェノール又は2-メルカプトベンゾオキサゾールとを、THF-酢酸エチル混合溶媒中ジシクロヘキシルカルボジイミド存在下、室温で反応させることで4-ビニル安息香酸の活性エステルを得る。次に、4-ビニル安息香酸の活性エステルをアミノフェノール類と60～100℃で反応させることで目的のスチレン系誘導体を得る。

【0036】

＜スチレン系重合体＞

本発明のスチレン系重合体は、上記の一般式IIで表される繰り返し構造単位を1種又は2種以上含むものである。式II中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 $R^2 \sim R^9$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、Xは、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{N}-$ 、又は $-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}-$ であり、nは1～3の正の整数を表す。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子等が挙げられる。炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

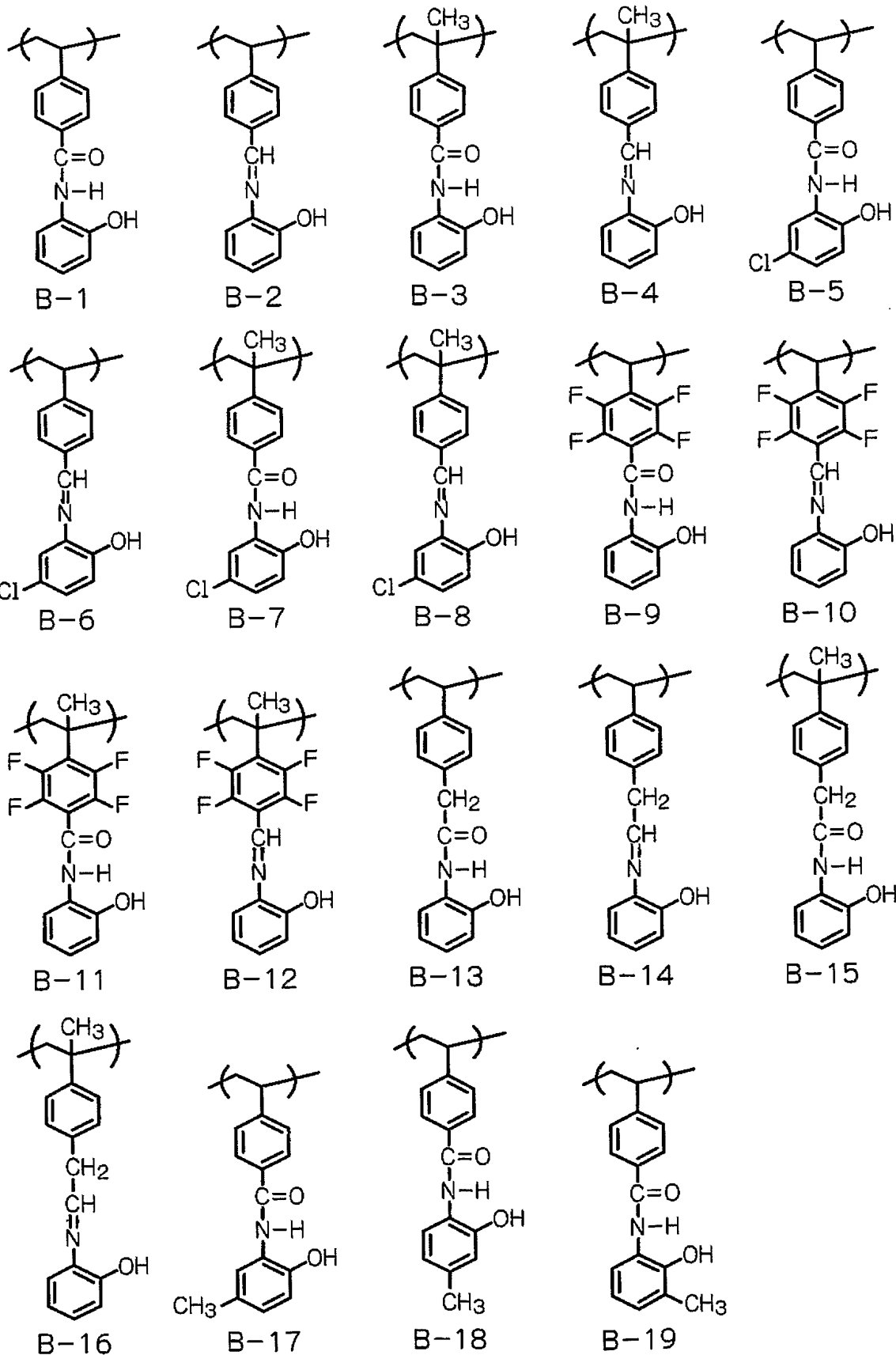
【0037】

一般式IIで表される繰り返し構造単位としては、以下のような例が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。Xが $-\text{CONH}-$ である化合物としては、B-1、B-3、B-5、B-7、B-9、B-11、B-17、B-18及びB-19が挙げられる。Xが $-\text{CH}=\text{N}-$ である化合物としては、B-2、B-4、B-6、B-8、B-10及びB-12が挙げられる。Xが $-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}-$ である化合物としては、B-13及びB-15が挙げられる。Xが $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{N}-$

ーである化合物としては、B-14及びB-16が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

【化7】



【0039】

上記化合物の具体的な名称は以下の通りである。

【0040】

- B-1 : Poly[N-(2-hydroxyphenyl)-4-vinylbenzamide]
- B-2 : Poly[2-hydroxy-N-(4-vinylbenzylidene)aniline]
- B-3 : Poly[N-(2-hydroxyphenyl)-4-isopropenylbenzamide]
- B-4 : Poly[2-hydroxy-N-(4-isopropylbenzylidene)aniline]
- B-5 : Poly[N-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)-4-vinylbenzamide]
- B-6 : Poly[5-chloro-2-hydroxy-N-(4-vinylbenzylidene)aniline]
- B-7 : Poly[N-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)-4-isopropenylbenzamide]
- B-8 : Poly[5-chloro-2-hydroxy-N-(4-isopropylbenzylidene)aniline]
- B-9 : Poly[N-(2-hydroxyphenyl)-1,2,5,6-tetrafluoro-4-vinylbenzamide]
- B-10 : Poly[2-hydroxy-N-(1,2,5,6-tetrafluoro-4-vinylbenzylidene)aniline]
- B-11 : Poly[N-(2-hydroxyphenyl)-1,2,5,6-tetrafluoro-4-isopropenylbenzamide]
- B-12 : Poly[2-hydroxy-N-(1,2,5,6-tetrafluoro-4-isopropylbenzylidene)aniline]
- B-13 : Poly[N-(2-hydroxyphenyl)-4-vinylbenzylamide]
- B-14 : Poly[2-hydroxy-N-(4-vinylphenethylidene)aniline]
- B-15 : Poly[N-(2-hydroxyphenyl)-4-isopropenylbenzylamide]
- B-16 : Poly[2-hydroxy-N-(4-isopropylphenethylidene)aniline]
- B-17 : Poly[N-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-4-vinylbenzamide]
- B-18 : Poly[N-(2-hydroxy-4-methylphenyl)-4-vinylbenzamide]
- B-19 : Poly[N-(2-hydroxy-3-methylphenyl)-4-vinylbenzamide]

【0041】

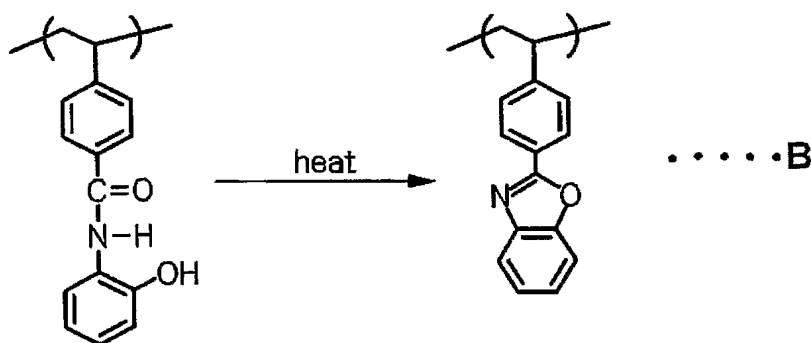
本発明のスチレン系重合体は、フェノール性水酸基を有しており、アルカリ現像液に溶解する。さらに、本発明のスチレン系重合体は、パターンを形成した後に、加熱処理することでベンゾオキサゾール環が形成される。

【0042】

例えば、 $R^1 \sim R^9$ が水素原子、Xが $-CONH-$ であるスチレン系重合体は、下記反応式Bに示すように加熱処理により閉環反応が起こりベンゾオキサゾール環が形成される。

【0043】

【化8】



【0044】

このベンゾオキサゾール環は、安定な構造であるので、このスチレン系重合体を層間絶縁膜や表面保護膜に用いることにより、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性に優れた層間絶縁膜や表面保護膜を形成することが可能である。

【0045】

本発明のスチレン系重合体の原料としては、一般式IIで表される繰り返し構造単位を含むスチレン系重合体を合成することができれば、特に制限されないが、上述した一般式Iで表される本発明のスチレン系誘導体を好適に用いることができる。

【0046】

本発明のスチレン系重合体は、上述した一般式Iで表される本発明のスチレン系誘導体を単独で重合して得てもよいが、上述のスチレン系誘導体とモノマーとを共重合して得てもよい。上述のスチレン系誘導体とモノマーとを共重合して得られたスチレン系重合体は、モノマーの特性が付加されるので、種々のモノマーを用いることにより、このスチレン系重合体を含むポジ型感光性樹脂組成物で形成される層間絶縁膜や表面保護膜に有用な特性（例えば、耐熱性、機械特性、電気特性等）を向上させることができる。

【0047】

モノマーとしては、上述したスチレン系誘導体と十分な重合性を有する理由から、ビニル単量体が好ましい。ビニル単量体としては、ブタジエン、アクリロニトリル、スチレン、エチレン誘導体、スチレン誘導体等が挙げられる。エチレン誘導体としては、エチレン、プロピレン、塩化ビニル等が挙げられ、スチレン誘導体としては、 α -メチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、クロロスチレン等が挙げられる。ビニル単量体の他には、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド誘導体等が挙げられ、N-フェニルマレイミド誘導体としては、N-フェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニル)マレイミド等が挙げられる。これらのモノマーうち1種又は2種以上を用いることができる。

【0048】

上述のスチレン系重合体を層間絶縁膜や表面保護膜に用いた場合に、優れた膜特性を発揮させるため、一般式IIで表される繰り返し構造単位のスチレン系重合体中に占める割合は、10~100モル%が好ましく、20~100モル%がより好ましい。

【0049】

なお、スチレン系重合体の重量平均分子量としては、通常2,000~200,000が好ましく、4,000~100,000がより好ましい。スチレン系重合体の重量平均分子量が2,000未満の場合は、スチレン系重合体を層間絶縁膜や表面保護膜に用いる場合に、膜を均一に形成することが困難となることがある。また、スチレン系重合体の重量平均分子量が200,000を超える場合は、スチレン系重合体を層間絶縁膜や表面保護膜に用いる場合に、解像度が悪くなることがある。

【0050】

このようなスチレン系重合体は、例えば上述したスチレン系誘導体を、ラジカル重合、アニオン重合等の通常用いられている重合方法で重合することによって得ることができる。スチレン系誘導体をラジカル重合で重合する場合、溶媒として乾燥テトラヒドロフラン中に、適当なラジカル重合開始剤として、例えば2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を加えた後に、アルゴンや窒素等の不活性ガス雰囲気下で、50~70℃で0.5~24時間攪拌することによりスチレン系重合体を重合することができる。

【0051】

＜ポジ型感光性樹脂組成物＞

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、少なくとも上述した一般式IIで表される本発明のスチレン系重合体を含むものであり、通常、上述のスチレン系重合体と感光剤とを混合することにより調製することができる。

【0052】

このポジ型感光性樹脂組成物に、後述する化学線をパターン露光すると、露光部のポジ型感光性樹脂組成物を構成する感光剤の構造が変化し、露光部と未露光部のアルカリ現像液に対する溶解性の差（溶解コントラスト）が生じる。このポジ型感光性樹脂組成物を用いたパターン形成は、こうしたアルカリ現像液に対する溶解性の差を利用して行われる。

【0053】

感光剤としては、ポジ型感光性樹脂組成物を露光したときに、露光部と未露光部の溶解コントラストを得ることができるものであれば、いずれのものも用いることが可能であり、例えば、ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体及びジアゾベンゾキノンスルホン酸エステル誘導体が挙げられる。これらのうち、溶解コントラストを向上させるという観点から、ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体を用いることが好ましい。ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体としては、1,2-ナフトキノンジアドー4

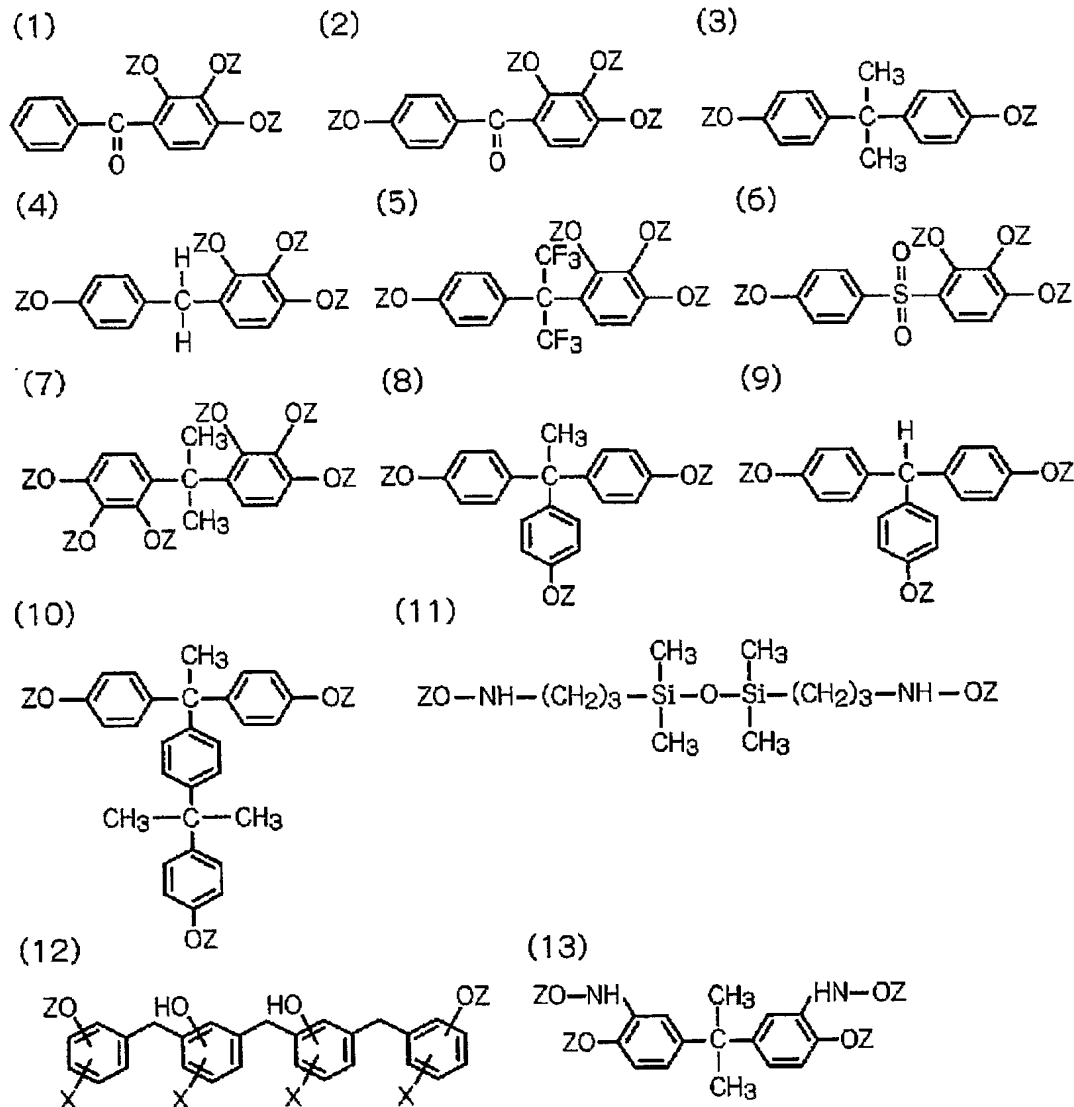
ースルホン酸とフェノール性化合物のエステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-ースルホン酸とフェノール性化合物のエステルが挙げられる。

【0054】

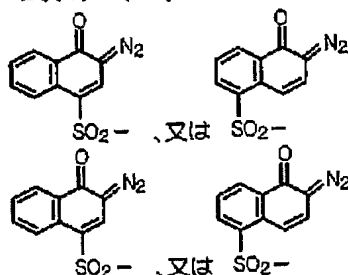
感光剤としては、例えば、下記構造で表される化合物が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。なお、このような感光剤は、単独でも2種以上混合して用いてもよい。

【0055】

【化9】



(式(1)~(13)のいずれにおいても、式中のZは、それぞれ独立に、水素原子、



を表し、個々の式に含まれるZのうち少なくとも1つは、

である。また、式(12)中のXは、それぞれ独立に、

水素原子又はメチル基を表す。)

【0056】

感光剤の含有率は、ポジ型感光性組成物の露光部と未露光部の溶解コントラストが充分得られる感度を実現し、良好なパターン形成を可能とする観点から、スチレン系重合体及び感光剤の合計に対して3～80質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。感光剤の量が3質量%未満であると、得られるパターンの解像度が悪くなる場合があり、また80質量%を超えると、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性が低下する場合がある。

【0057】

なお、ポジ型感光性組成物を調製する際に、必要に応じて、適当な溶剤を用いる。溶剤としては、ポジ型感光性樹脂組成物が十分に溶解でき、その溶液をスピンコート法などの方法で均一に塗布できる有機溶媒等であれば特に制限されない。具体的には、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、2-ヘプタノン、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等を使用することができる。これらは、単独でも2種類以上を混合して用いてもよい。

【0058】

さらに、必要に応じて溶解促進剤、界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加して、ポジ型感光性樹脂組成物を調製することもできる。

【0059】

以上のように、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、パターンの解像度に優れ、アルカリ現像液で現像処理が可能であり、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性に優れている。したがって、このようなポジ型感光性樹脂組成物は、層間絶縁膜や表面保護膜として好適である。

【0060】**＜パターン形成方法＞**

本発明のパターン形成方法は、塗布工程と、露光工程と、現像工程と、ポストバーク工程とを少なくとも含む。詳しくは、本発明のパターン形成方法は、上述した本発明のポジ型感光性樹脂組成物を被加工基板上に塗布する塗布工程と、該ポジ型感光性樹脂組成物を被加工基板上に定着させるプリバーク工程と、該ポジ型感光性樹脂組成物を選択的に露光する露光工程と、該ポジ型感光性樹脂組成物の露光部を溶解除去してパターンを形成する現像工程と、パターンが形成された該ポジ型感光性樹脂組成物を硬化させるポストバーク工程と、を少なくとも含む。

【0061】

塗布工程は、上述のポジ型感光性樹脂組成物を、被加工基板上、例えばシリコンウェハやセラミック基板等に塗布する工程である。塗布方法は、スピンコートをを用いた回転塗布、スプレーコートをを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等を用いることができる。

【0062】

プリバーク工程は、被加工基板上に塗布したポジ型感光性樹脂組成物を乾燥して、ポジ型感光性樹脂組成物中の溶剤を除去し、被加工基板上に塗布したポジ型感光性樹脂組成物を定着させるための工程である。プリバーク工程は、通常、60～150℃で行われる。

【0063】

露光工程は、フォトマスクを介してポジ型感光性樹脂組成物を選択的に露光し、露光部と未露光部を生じさせて、フォトマスク上のパターンをポジ型感光性樹脂組成物に転写する工程である。パターン露光に用いる化学線としては、紫外線、可視光線、エキシマレー

ザ、電子線、X線等が使用できるが、180～500nmの波長の化学線が好ましい。

【0064】

現像工程は、ポジ型感光性樹脂組成物の露光部をアルカリ現像液で溶解除去し、パターンを形成する工程である。上述の露光工程により、ポジ型感光性樹脂組成物中の感光剤の露光部の構造が変化し、ポジ型感光性樹脂組成物の露光部と未露光部のアルカリ現像液に対する溶解性の差（溶解コントラスト）が生じる。この溶解コントラストを利用することにより、ポジ型感光性樹脂組成物の露光部が溶解して除去されたパターンが得られる。アルカリ現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウム塩等のアルカリ水溶液、又はこれらにメタノールやエタノール等の水溶性アルコール類や界面活性剤等を適量添加した水溶液等を用いることができる。現像方法としては、パドル、浸漬、スプレー等の方法が可能である。現像工程後、形成したパターンを水でリンスする。

【0065】

ポストバーク工程は、得られたパターンに、空气中又は不活性ガス雰囲気下、例えば窒素雰囲気下で、加熱処理を行い、パターンと被加工基板との密着性を高める工程である。このポストバーク工程では、ポジ型感光性樹脂組成物で形成されたパターンを加熱することにより、ポジ型感光性樹脂組成物を構成するスチレン系重合体の構造が変化し（変性し）、ベンゾオキサゾール環が形成され、そのパターンが硬化する。このようにして、耐熱性、機械特性及び電気特性等の膜特性に優れたパターンを得ることが可能となる。ポストバーク工程では、通常、100～380℃で行われる。また、ポストバーク工程は、一段階で行ってもよいし多段階で行ってもよい。

【実施例】

【0066】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

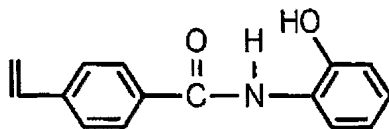
【0067】

（実施例1）

下記構造のスチレン系誘導体、すなわち、一般式Iにおいて、 $R^1 \sim R^9$ が水素原子、Xが $-\text{CONH}-$ であるスチレン系誘導体を下記のように合成した。

【0068】

【化10】



【0069】

4-ビニル安息香酸50gとペンタフルオロフェノール62.1gとを、酢酸エチル500mlとテトラヒドロフラン150mlの混合溶媒に溶解し、水冷する。この溶液にジシクロヘキシルカルボジイミド69.65gを加え、水冷下で1時間攪拌した後、室温で1時間攪拌した。析出したジシクロヘキシル尿素をろ別し、ろ液を減圧下で濃縮した。残渣にヘキサン150mlを加え、析出したジシクロヘキシル尿素をろ別し、ろ液を減圧下で濃縮することで、4-ビニル安息香酸ペンタフルオロフェニルエステルを99g得た。

【0070】

次に、4-ビニル安息香酸ペンタフルオロフェニルエステル10gとo-アミノフェノール4.17gとを、N,N-ジメチルホルムアミド50mlに溶解し、80℃で9時間攪拌した。放冷後、この反応混合物を水に注ぎ、有機層を酢酸エチルで抽出した。有機層を、0.4mol/L塩酸、食塩水の順で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒を留去し、残渣にヘキサン150mlを加え洗浄した。さらに酢酸エチル/ヘキサン（2/1）で再結晶することにより、スチレン系誘導体を2.44g得た（収率32%）。

【0071】

得られたスチレン系誘導体の¹H-NMR (THF-d₈) の測定結果は次の通りであった: δ (ppm) 5.34 (1H, d)、5.92 (1H, d)、6.77-7.00 (4H, m)、7.56 (2H, d)、7.83 (1H, d)、7.94 (2H, d)、9.11 (1H, s)、9.25 (1H, s)。

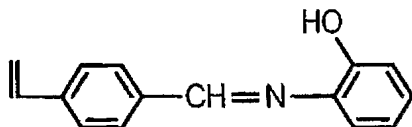
【0072】

(実施例2)

下記構造のスチレン系誘導体、すなわち、一般式Iにおいて、R¹ ~ R⁹ が水素原子、Xが-CH=N-であるスチレン系誘導体を下記のように合成した。

【0073】

【化11】



【0074】

4-ビニルベンズアルデヒド5gとo-アミノフェノール4.54gとを、トルエン100mlに溶解し、80~85℃で4時間攪拌した。放冷後、減圧下で溶媒が1/2程度となるまで濃縮し、析出したo-アミノフェノールをろ別した。ろ液をヘキサン/トルエン(4/1)で再結晶することによりスチレン系誘導体を5.42g得た(収率64%)。

【0075】

得られたスチレン系誘導体の¹H-NMR (CDCl₃) の測定結果は次の通りであった: δ (ppm) 5.38 (1H, d)、5.87 (1H, d)、6.77 (1H, dd)、6.91 (1H, t)、7.02 (1H, d)、7.18-7.32 (3H, m)、7.52 (2H, d)、7.88 (1H, d)、8.68 (1H, s)。

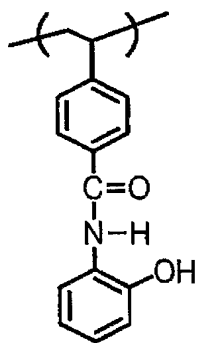
【0076】

(実施例3)

下記構造のスチレン系重合体、すなわち、一般式IIにおいて、R¹ ~ R⁹ が水素原子、Xが-CONH-であるスチレン系重合体を下記のように合成した。

【0077】

【化12】



【0078】

実施例1で得られたスチレン系誘導体2gをテトラヒドロフラン100ml中に溶解し、この溶液に2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.041gを加え、アルゴン雰囲気下で、10時間加熱還流した。この反応混合物を、放冷後、ジエチルエーテル200mlに注ぎ、析出物をろ別し、ろ液をもう一度再沈精製することでスチレン系重合体を1.5g得た(収率75%)。

【0079】

得られたスチレン系重合体の¹H-NMR (THF-d₈) の測定結果は次の通りであった: δ (ppm) 1.2~2.5 (3H, br)、6.4~7.1 (5H, br)、7

5~8.0 (3H, br)、9~9.25 (1H, br)、9.25~9.6 (1H, br)。また、GPC分析により、重量平均分子量 (Mw) は14500 (ポリスチレン換算) であり、分散度 (Mw/Mn (Mnは数平均分子量)) は1.78であった。

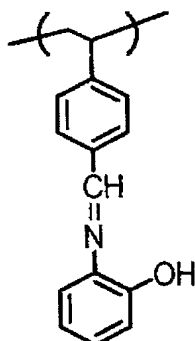
【0080】

(実施例4)

下記構造のスチレン系重合体、すなわち、一般式IIにおいて、 $R^1 \sim R^9$ が水素原子、Xが $-\text{CH}=\text{N}-$ であるスチレン系重合体を下記のように合成した。

【0081】

【化13】



【0082】

4-ビニルベンズアルデヒド17.38gとエチレングリコール10.89gとをトルエン170mlに溶解し、この溶液にp-トルエンスルホン酸1水和物0.25gとp-ヒドロキノン0.22gとを加え、110℃で8時間、加熱還流させた。反応の際、生成する水はDean-Starkトラップを用いて除去した。その後、放冷し、減圧下で濃縮し、残渣を減圧蒸留(92~93℃/0.45mmHg)することにより、4-(2,5-ジオキソシクロペンチル)スチレンを13.44g得た(収率58%)。

【0083】

次に、4-(2,5-ジオキソシクロペンチル)スチレン13.4gをトルエン53mlに溶解し、この溶液に2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.375gを加え、アルゴン雰囲気下、80℃で12時間攪拌した。この反応混合物を、放冷後、メタノール600mlに注ぎ、析出物をろ別し、さらに再沈精製することでポリ[4-(2,5-ジオキソシクロペンチル)スチレン]を10.75g得た(収率80%)。

【0084】

次に、ポリ[4-(2,5-ジオキソシクロペンチル)スチレン]4gをテトラヒドロフラン200mlに溶解し、そこに2mol/L塩酸12mlを加え、室温で3時間攪拌した。減圧下、1/2程度まで濃縮し、塩化メチレン200mlを加え、5%炭酸ナトリウム水溶液、食塩水の順で洗浄した。水層と有機層を分離し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で1/2程度に濃縮した。残渣に、o-アミノフェノール9.91g、p-トルエンスルホン酸1水和物を0.088g加え、室温で一晩攪拌した。その後、減圧下で濃縮し、メタノール400mlに注ぎ再沈し、析出物をろ別した。さらに再沈精製することで目的のスチレン系重合体を1.3g得た(収率26%)。

【0085】

得られたスチレン系重合体の $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8) の測定結果は次の通りであった： δ (ppm) 1.2~2.4 (3H, br)、6.4~6.95 (4H, br)、6.95~7.35 (2H, br)、7.35~8.1 (3H, br)、8.4~8.8 (1H, br)。また、GPC分析により、重量平均分子量 (Mw) は16400 (ポリスチレン換算) であり、分散度 (Mw/Mn) は1.83であった。

【0086】

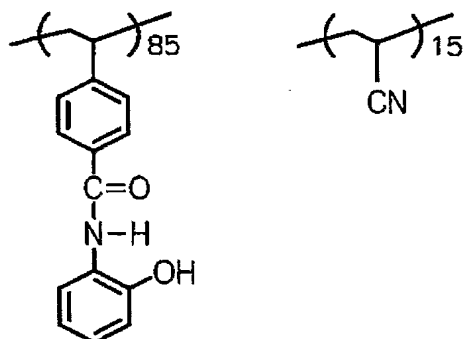
(実施例5)

下記構造のスチレン系重合体、すなわち、一般式IIにおいて、 $R^1 \sim R^9$ が水素原子、

Xが $-\text{CONH}-$ である構造単位が85モル%とアクリロニトリル構造単位が15モル%であるスチレン系重合体を下記のように合成した。

【0087】

【化14】



【0088】

実施例1で得られたスチレン系誘導体3gとアクリロニトリル0.118gとをテトラヒドロフラン15mlに溶解し、この溶液に2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.073gを加え、アルゴン雰囲気下で10時間加熱還流させた。この反応混合物を、放冷後、メタノール200mlに再沈し、析出したポリマーをろ別した。さらに再沈精製することでスチレン系重合体を2.43g得た(収率78%)。

【0089】

得られたスチレン系重合体の $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8)の測定結果は次の通りであった: δ (ppm) 1.2~2.5 (3H、br)、6.4~7.1 (4.25H、br)、7.5~8.0 (2.55H、br)、9~9.25 (0.85H、br)、9.25~9.6 (0.85H、br)。また、GPC分析により、重量平均分子量(Mw)は15200であり、分散度(Mw/Mn)は1.80であった。

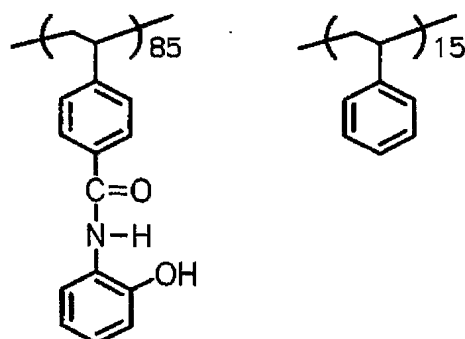
【0090】

(実施例6)

下記構造のスチレン系重合体、すなわち、一般式IIにおいて、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^9$ が水素原子、Xが $-\text{CONH}-$ である構造単位が85モル%とスチレン構造単位が15モル%であるスチレン系重合体を下記のように合成した。

【0091】

【化15】



【0092】

アクリロニトリル0.118gに代えて、スチレン0.23gを用いた以外は、実施例6と同様の方法にて合成し、スチレン系重合体を2.65g得た(収率82%)。

【0093】

得られたスチレン系重合体の $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8)の測定結果は次の通りであった: δ (ppm) 1.1~2.5 (3H、br)、6.4~7.2 (5H、br)、7.5~8.0 (2.55H、br)、9~9.2 (0.85H、br)、9.2~9.6

(1H、br)。GPC分析により、重量平均分子量(Mw)は18400であり、分散度(Mw/Mn)は1.77であった。

【0094】

(実施例7)

下記の組成からなるポジ型感光性樹脂組成物を調製した。

【0095】

(a) 実施例3で合成したスチレン系重合体: 2g (b) 感光剤(1, 2-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体、東洋合成工業(株)社製、商品名4NT-300): 0.5g (c) N-メチル-2-ピロリドン: 4.6g

【0096】

以上の(a)~(c)を混合し、この混合物を孔径0.2μmのテフロン(登録商標)フィルターを用いてろ過し、ポジ型感光性樹脂組成物を調製した。

【0097】

(実施例8)

実施例7において、(a)の実施例3で合成したスチレン系重合体に代えて、実施例5で合成したスチレン系重合体を用いてポジ型感光性樹脂組成物を調製した以外は、実施例7と同様にポジ型感光性樹脂組成物を調製した。

【0098】

(実施例9)

実施例7において、(a)の実施例3で合成したスチレン系重合体に代えて、実施例6で合成したスチレン系重合体を用いてポジ型感光性樹脂組成物を調製した以外は、実施例7と同様にポジ型感光性樹脂組成物を調製した。

【0099】

(解像度の評価試験)

実施例7~9において調製したポジ型感光性樹脂組成物を、4インチシリコン基板上に、スピコート塗布し、110℃2分間ホットプレート上でプリベークし、膜厚8μmの薄膜を形成した。次に、この薄膜を、フォトマスクを介して、表1に示す露光量(mJ/cm²)にて紫外線(波長λ=350~450nm)に露光させた。露光後、現像液として室温の2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液を用い、浸漬法による現像を2分間行い、続けて30秒間純水でリンス処理を行った。その結果、露光部のポジ型感光性樹脂組成物が現像液に溶解除去されたスルーホールパターンが得られた。得られたスルーホールパターンをSEM観察し、スルーホールの径を測定することによりポジ型感光性樹脂組成物の解像度の評価を行った。結果を表1に示す。

【0100】

次に、得られたパターンを、窒素雰囲気下、150℃で30分、300℃で1時間オーブンでポストベークすることで、ベンゾオキサゾール環を形成させて薄膜を硬化させ、膜厚が6.5μmの耐熱性等に優れた最終パターンを得た。形成されたパターンをSEM観察した結果、パターンにクラックや剥離は観測されなかった。

【0101】

【表1】

	スルーホールの径(μm)	露光量(mJ/cm ²)
実施例7	8	250
実施例8	9	270
実施例9	9	280

【産業上の利用可能性】

【0102】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、本発明のスチレン系誘導体を含む高分子前駆体を

重合して得られるスチレン系重合体を用いているので、アルカリ水溶液で現像可能で、かつ高解像度のポジ型感光性樹脂組成物が得られ、半導体素子の層間絶縁膜や表面保護膜等に利用可能である。

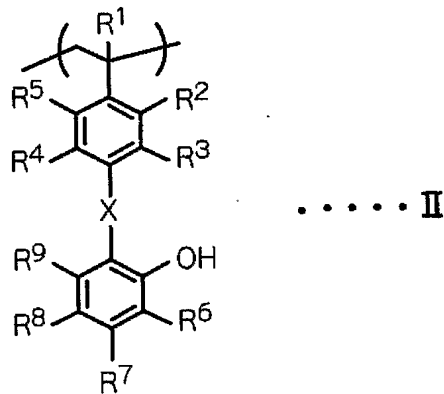
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の膜特性を維持しつつ、アルカリ現像が可能で、高解像度が得られるポジ型感光性樹脂組成物、その原料となるスチレン系誘導体及びスチレン系重合体、並びにパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式IIで表される繰り返し構造単位を1種以上含むことを特徴とするスチレン系重合体を含むポジ型感光性樹脂組成物、その原料となるスチレン系誘導体及びスチレン系重合体、並びにパターン形成方法の提供により、上記課題を解決した。

【化2】



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 $R^2 \sim R^9$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、Xは $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{N}-$ 、又は $-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}-$ であり、nは1～3の正の整数を表す。)

特願 2 0 0 4 - 0 5 1 5 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 3 7]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日
新規登録
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号
日本電気株式会社